

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-218479

(43)Date of publication of application : 27.08.1993

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 04-017413

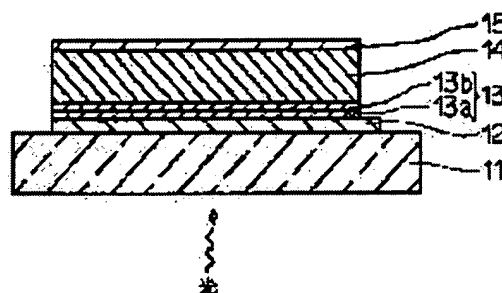
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 03.02.1992

(72)Inventor : NISHITANI MIKIHICO
WADA TAKAHIRO
HIRAO TAKASHI**(54) SOLAR CELL****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a solar cell high in energy conversion efficiency where electron-hole pairs generated near to the surface of a window layer are efficiently caught as a photocurrent by a method wherein a transparent first electrode layer, a ZnS thin film, a CdS thin film, a light absorbing semiconductor layer 3, and a second electrode layer are successively laminated on a transparent insulating board.

CONSTITUTION: A transparent first electrode layer 12 of ITO or SnO₂ or the like is formed on a transparent insulating board 11 such as a glass board, a ZnS thin film 13a is formed thereon as thick as 0.2μm or so, and a Cd thin film 13b is formed thereon as thick as 0.2μm or so. Then, a P-type CdTe thin film or a P-type CuInSe₂ thin film is formed as thick as 3μm or so to serve as a light absorbing semiconductor layer 14, and a second electrode layer 15 of Au or Ni or the like is provided thereon.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 02.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3130993

[Date of registration] 17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-218479

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04		7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	E
		7376-4M		L

審査請求 未請求 請求項の数7(全 6 頁)

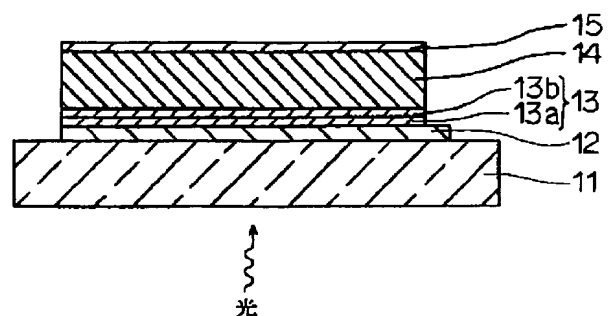
(21)出願番号	特願平4-17413	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成4年(1992)2月3日	(72)発明者	西谷 幹彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	和田 隆博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	平尾 孝 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 太陽電池

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 透明絶縁性基板の上に、順次、透明性の第1電極層、ZnS薄膜、CdS薄膜、光吸収用半導体層、第2電極層が積層されていることにより、窓層表面近傍で生成される電子-正孔対を効率良く光電流として獲得できるため、高いエネルギー変換効率を有する太陽電池を得る。

【構成】 ガラス基板等の透明絶縁性基板11の上に、ITOやSnO₂等からなる透明性の第1電極層12が形成され、その上にZnS薄膜13aが0.2μm程度の膜厚で形成され、続いてCdS薄膜13bが0.2μm程度の膜厚で形成される。次に、光吸収用半導体層14として、p型のCdTe薄膜又はCuInSe₂薄膜が3μm程度の膜厚で形成され、その上にAuやNi等の第2電極層15が形成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明絶縁性基板の上に、順次、透明性の第1電極層、ZnS薄膜、CdS薄膜、光吸収用半導体層、第2電極層が積層されている太陽電池。

【請求項2】 絶縁性基板の上に、順次、第1電極層、光吸収用半導体層、CdS薄膜、ZnS薄膜、透明性の第2電極層が積層されている太陽電池。

【請求項3】 ZnS薄膜の電極側に、n型ドーパントが導入されている請求項1又は2に記載の太陽電池。

【請求項4】 光吸収用半導体層が、III-V族化合物半導体で形成されている請求項1又は2に記載の太陽電池。

【請求項5】 光吸収用半導体層が、CdTeで形成されている請求項4に記載の太陽電池。

【請求項6】 光吸収用半導体層が、カルコパイライト型半導体で形成されている請求項1又は2に記載の太陽電池。

【請求項7】 光吸収用半導体層が、CuInSe₂で形成されている請求項6に記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池に関し、特に電極層と半導体層の窓層との接合構造を改良することにより、エネルギー変換効率の高効率化を図った太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、化合物薄膜を用いた太陽電池は、例えば図3及び図4に示すように、広いバンドギャップを有する化合物半導体薄膜と狭いバンドギャップを持つ化合物半導体薄膜のヘテロ接合で構成されており、前者は太陽電池の窓層33、43として機能すると共に、後者は太陽電池の吸収層34、44として機能する。

【0003】このような太陽電池において高いエネルギー変換効率を得るためには、(1)より多くの光電流を得るための光学的な最適設計を行うこと、(2)太陽電池を構成する各層の結晶性、特に吸収層の結晶性が高品質であること、(3)各層の界面においてキャリアの再結合のない高品質なヘテロ接合を作ること、等が必要となる。

【0004】ヘテロ接合の品質は、その作製方法や膜形成の順序と関係が深い。例えば、従来のCdS/CdTe系やCdS/CuInSe₂系の構成において、優れたヘテロ接合が得られている。

【0005】図3は、従来の太陽電池の一例の断面図である。透明絶縁性基板31の上に、順次、透明性のSnO₂、ITO又はZnO等からなる第1電極層32、広いバンドギャップを有するZnCdSからなる窓層33、光吸収用半導体層34、第2電極層35が積層されており、ZnCdSと光吸収用半導体層とのヘテロ接合の試みによって、太陽光の短波長光に対する感度向上が図られている。

【0006】図4は、従来の太陽電池の他の例の断面図である。透明絶縁性基板1の上に、順次、透明性のSnO₂、ITO又はZnO等からなる第1電極層42、広いバンドギャップを有するCdSからなる化合物半導体薄膜43a、CdS(1-x)Te_x（但し、0≤x≤1）からなる傾斜組成層43b、CdTeからなる光吸収用半導体層44、第2電極層45が積層されており、窓層として機能する化合物半導体薄膜43aと吸収層として機能する光吸収用半導体層44との間に、徐々に窓層の組成に近いものから吸収層の組成に近いものに変化させた傾斜組成層43bを介在させることにより、より優れたヘテロ接合を得ている。

【0007】

【発明が解決すべき課題】従来の化合物薄膜ヘテロ接合型太陽電池において、共通する課題の1つは、窓層のバンドギャップによってその太陽電池における短波長感度が殆ど決定されてしまうことである。

【0008】図5は、図3及び図4に示した従来の太陽電池の窓層のバンドギャップ付近における量子効率のグラフである。グラフ中で破線で示した図3の太陽電池は、窓層の広バンドギャップ化によって得られる光電流を増加させることができるが、窓層としてCdSを用いた場合に比べて、得られる開放端電圧が少し低下する傾向があり、結果としてエネルギー変換効率が大きく向上するまでには至っていない。

【0009】また、グラフ中で実線で示した図3の太陽電池は、開放端電圧が少し増加する傾向があるが、短波長の感度が窓層として用いたCdSのバンドギャップにより殆ど決定されているようなスペクトルを示しており、結果としてエネルギー変換効率が大きく向上するまでには至っていない。

【0010】このような原因として、図3の太陽電池の場合は、ZnCdS薄膜と光吸収層半導体で形成されたヘテロ接合の品質が、CdS薄膜と光吸収層半導体とのヘテロ接合に比べて低下していることが予想される。また、図4の太陽電池の場合は、CdS薄膜の表面で生成される電子-正孔対が、光吸収層内に存在する空乏層まで導かれ難いエネルギーバンド構造になっていることが予想される。

【0011】以下、図4の太陽電池の場合を更に詳しく説明する。図4に示した従来の太陽電池のエネルギーバンド構造は、図6に示すようなバンド構造であることが推測される。即ち、価電子帯の正孔は好適な内部電界により円滑な移動が可能であるが、伝導帯の電子については、図中のP点近傍が極小部を形成しているため、その部分の電子濃度が高くなって正孔との再結合が促進され、あまり好ましくないバンド構造となっている。太陽電池の構造として図4に示したような傾斜組成構造を窓層と光吸収層の間に介在させる場合、多くの場合に上述した不都合が生ずる傾向がある。

【0012】図7は、太陽電池の各層において励起された電子-正孔対生成数の分布を厚さ方向について示したグラフである。グラフ中、実線Aは図3の太陽電池であり、破線Bは図4の太陽電池である。因みに、二点鎖線Cは本発明の太陽電池である。図3及び図4の太陽電池においては、化合物薄膜の少数キャリアの拡散長は非常に短いことが予想されるため、光線が入射する表面近傍、即ちグラフ中Sで示した窓層の表面近傍における生成キャリアは、上述と同様にキャリア対の再結合が促進され、光電流として殆ど獲得できないことという課題があった。

【0013】本発明は、前記課題を解決するため、従来の太陽電池では殆ど獲得できなかった窓層の表面近傍に生じるキャリア対を、効率良く光電流として取り出すことができる太陽電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の太陽電池は、透明絶縁性基板の上に、順次、透明性の第1電極層、ZnS薄膜、CdS薄膜、光吸収用半導体層、第2電極層が積層されていることを特徴とする。

【0015】また、本発明の太陽電池は、絶縁性基板の上に、順次、第1電極層、光吸収用半導体層、CdS薄膜、ZnS薄膜、透明性の第2電極層が積層されていることを特徴とする。

【0016】前記構成において、ZnS薄膜の電極側に、n型ドーパントが導入されていることが好ましい。また、前記構成において、光吸収用半導体層が、I-III族化合物半導体で形成されていることが好ましい。

【0017】また、前記構成において、光吸収用半導体層が、CdTeで形成されていることが好ましい。また、前記構成において、光吸収用半導体層が、カルコパイライト型半導体で形成されていることが好ましい。

【0018】また、前記構成において、光吸収用半導体層が、CuInSe₂で形成されていることが好ましい。

【0019】

【作用】前記構成によれば、透明絶縁性基板の上に、順次、透明性の第1電極層、ZnS薄膜、CdS薄膜、光吸収用半導体層、第2電極層が積層され、太陽電池の窓層としてZnS薄膜及びCdS薄膜からなる積層膜で形成されていることにより、光吸収用半導体層として優れたCdTeやCuInSe₂等とのヘテロ接合が高品質となると共に、窓層の内部にも内部電界が生ずるため、電子-正孔対が効率良く光電流として取り出される。

【0020】更に詳説すると、図8及び図9は本発明に係る太陽電池のエネルギーバンド構造図である。図8において、窓層がZnS薄膜及びCdS薄膜からなる積層膜で形成されていることにより、価電子帯のエネルギー準位に傾斜が生じて、窓層において生成したキャリア対

の正孔が光吸収層の方に移動し易くなるため、再結合が阻止される。特に、図7の二点鎖線Cの領域Tに示すように、ZnS薄膜とCdS薄膜の界面近傍では、比較的多くの電子-正孔対が生成されるため、この電子-正孔対が効率良く取り出されることになる。

【0021】また、ZnS薄膜及びCdS薄膜からなる積層膜は、ZnSとCdSの電子親和力がほぼ同じであることから、図6のP点に示したような伝導帯の極小部は本質的に生じにくい。更に、ZnS薄膜の電極側、即ちCdS薄膜界面の反対側の近傍のみに、n型ドーパントを導入することにより、図9に示すように窓層の伝導帯及び価電子帯に傾斜が生じて、電子がZnS薄膜の電極側により移動し易くなり、正孔は光吸収層の方により移動し易くなるため、より多くの光電流を取り出すことができる。

【0022】また、前記した別の構成によれば、絶縁性基板の上に、順次、第1電極層、光吸収用半導体層、CdS薄膜、ZnS薄膜、透明性の第2電極層が積層されていることにより、CdS薄膜及びZnS薄膜からなる窓層における電子と正孔が前述と同様の現象を示し、より多くの光電流を取り出すことができる。更に、透明性の第2電極層としてインジウム・スズ酸化物（以下、「ITO」と略す）を用いて、熱拡散処理を施すと、ITOの中のInがn型ドーパントとしてZnS薄膜の電極側に拡散するため、n型ドーパントの導入が容易に行える。

【0023】また、前記構成において、光吸収用半導体層がI-III族化合物半導体で形成されていることにより、窓層と光吸収層とのヘテロ接合特性が良好となるため、より高い開放端電圧を得ることが可能となる。

【0024】また、前記構成において、光吸収用半導体層がCdTeで形成されていることにより、更に優れたヘテロ接合が得られるようになるため、更に高い開放端電圧を得ることが可能となる。

【0025】また、前記構成において、光吸収用半導体層がカルコパイライト型半導体で形成されていることにより、窓層と光吸収層のヘテロ接合特性が向上するため、開放端電圧を大きくすることが可能となる。

【0026】また、前記構成において、光吸収用半導体層がCuInSe₂で形成されていることにより、更に窓層と光吸収層のヘテロ接合特性が向上するため、更に開放端電圧を大きくすることが可能となる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

（実施例1）図1は、本発明の太陽電池の一実施例の断面図である。ガラス基板等の透明絶縁性基板11の上に、熱的プロセスを経てもZnSと激しく反応しない材料、例えばITOやSnO₂等からなる透明性の第1電極層12がスパッター蒸着法を用いて形成され、その上

にZnS薄膜13aが真空蒸着法を用いて0.2 μ m程度の膜厚で形成され、続いてCdS薄膜13bが真空蒸着法を用いて0.2 μ m程度の膜厚で形成され、ZnS薄膜13a及びCdS薄膜13bからなる積層膜が太陽電池の窓層13として機能する。

【0028】次に、光吸収用半導体層14として、p型のCdTe薄膜又はCuInSe₂薄膜が真空蒸着法を用いて3 μ m程度の膜厚で形成され、その上にAuやNi等の第2電極層15が電子ビーム蒸着法を用いて形成され、光吸収用半導体層14とのオーミック接触を得ている。このようにして図8に示したバンド構造を有する本発明の太陽電池を得ることができる。

【0029】（実施例2）図2は、本発明の太陽電池の他の実施例の断面図である。ガラス基板等の絶縁性基板21の上に、AuやNi等の第1電極層22が電子ビーム蒸着法を用いて形成され、その上に光吸収用半導体層24として、p型のCdTe薄膜又はCuInSe₂薄膜が真空蒸着法を用いて3 μ m程度の膜厚で形成される。

【0030】次に、CdS薄膜23bが真空蒸着法を用いて0.2 μ m程度の膜厚で形成され、続いてZnS薄膜23aが真空蒸着法を用いて0.2 μ m程度の膜厚で形成され、ZnS薄膜23a及びCdS薄膜23bからなる積層膜が太陽電池の窓層23として機能する。更にその上に、ITOやSnO₂等からなる透明性の第2電極層25がスパッター蒸着法を用いて形成される。このようにして図8に示したバンド構造を有する本発明の太陽電池を得ることができる。

【0031】（実施例3）前述した実施例1において、透明性の第1電極層2としてITOを用いて、その上にZnS薄膜を0.2 μ m程度の膜厚で形成した後、550℃～650℃の温度で熱処理を施し、以後、実施例1で説明した手順で、CdS薄膜13b、光吸収用半導体層14、第2電極層15の各層を形成する。

【0032】このような熱処理により、ZnS薄膜の電極側に、ITO中のInがn型ドーパントとして熱拡散するため、図9に示したバンド構造を有する本発明の太陽電池を得ることができる。

【0033】次に、各実施例で得られた太陽電池の特性評価について説明する。図10は、太陽電池の電流－電圧特性（I－V特性）のグラフである。グラフ中、Aは図3に示した従来の太陽電池、Bは図4に示した従来の太陽電池、Cは本発明の太陽電池であり、いずれも光吸収用半導体層がCdTe薄膜で形成されているものである。また、Dは図3に示した従来の太陽電池、Eは本発明の太陽電池であり、いずれも光吸収用半導体層がCuInSe₂薄膜で形成されているものである。

【0034】グラフを見ると、太陽電池の窓層としてZnCdS薄膜を用いた従来のものと比較して、本発明の

ZnS/CdS積層膜の構成のほうが、より大きい開放電圧を出力することが理解される。また、窓層としてCdS薄膜及びCdS(1-x)Tex傾斜組成層からなる積層膜を用いた従来のものと比較して、本発明のZnS/CdS積層膜の構成のほうが、より多い光電流を出力することが理解される。また、エネルギー変換効率に関して、従来の太陽電池は10%～12%であったが、本発明の太陽電池は14%という高い変換効率を得られた。

【0035】

【発明の効果】以上、詳説したように、本発明の太陽電池は、窓層としてZnS薄膜及びCdS薄膜からなる積層膜で形成されていることにより、光吸収用半導体層とのヘテロ接合が高品質となると共に、窓層の内部にも内部電界が生じて電子－正孔対が効率良く光電流として取り出されるため、高いエネルギー変換効率を有する太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の一実施例の断面図である。

【図2】本発明の太陽電池の他の実施例の断面図である。

【図3】従来の太陽電池の一例の断面図である。

【図4】従来の太陽電池の他の例の断面図である。

【図5】図3及び図4に示した従来の太陽電池の窓層のバンドギャップ付近における量子効率のグラフである。

【図6】図4に示した従来の太陽電池のエネルギーバンド構造図である。

【図7】太陽電池の各層において励起された電子－正孔対生成数の分布を厚さ方向について示したグラフである。

【図8】本発明の太陽電池のエネルギーバンド構造図の一例である。

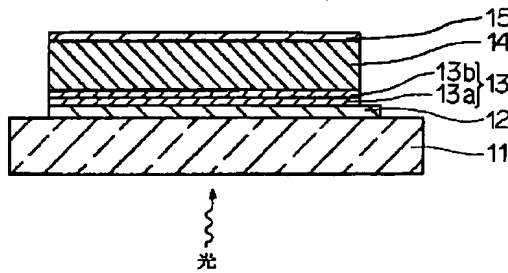
【図9】本発明の太陽電池のエネルギーバンド構造図の他の例である。

【図10】太陽電池の電流－電圧特性（I－V特性）のグラフである。

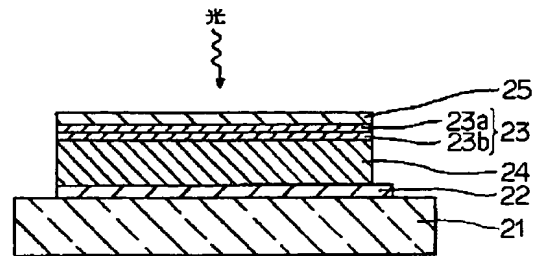
【符号の説明】

- 11、31、41 透明絶縁性基板
- 21 絶縁性基板
- 12、22、32、42 第1電極層
- 13、23、43 窓層
- 13a、23a ZnS薄膜
- 13b、23b CdS薄膜
- 33 ZnCdS薄膜（窓層）
- 43a CdS薄膜
- 43b CdS(1-x)Tex傾斜組成層
- 14、24、34、44 光吸収用半導体層
- 15、25、35、45 第2電極層

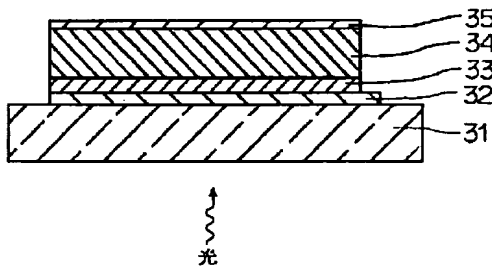
【図1】



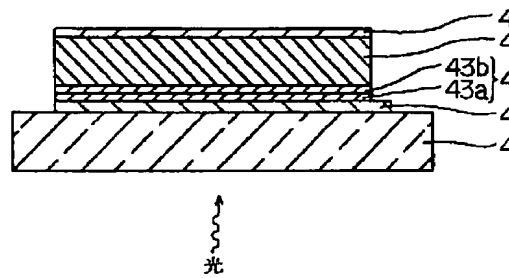
【図2】



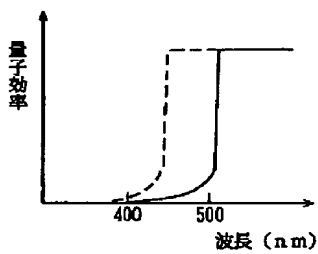
【図3】



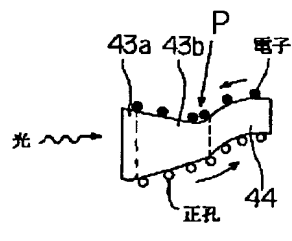
【図4】



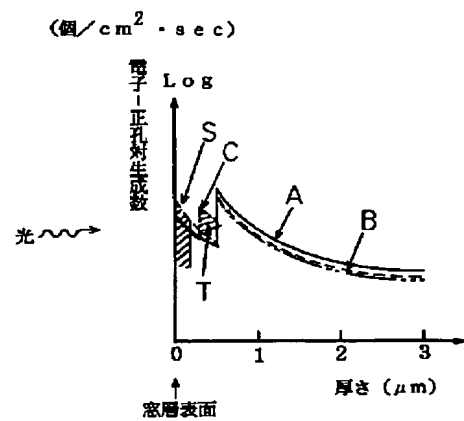
【図5】



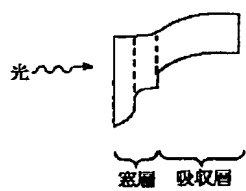
【図6】



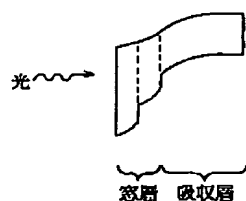
【図7】



【図8】



【図9】



【図 10】

